

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-107666

(43)Date of publication of application : 26.05.1986

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 59-229277

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 31.10.1984

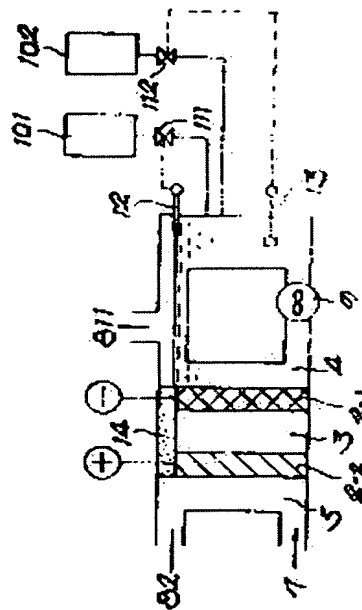
(72)Inventor : TSUKUI TSUTOMU
YASUKAWA SABURO
SHIMIZU TOSHIO
DOI RYOTA
YAMAGUCHI MOTOO
IWAASA SHUZO

(54) LIQUID FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To continue safety operation for a long time by adjusting flow rate based on the liquid level of mixed fuel and fuel concentration or cell output.

CONSTITUTION: In a fuel cell having, for example, an output of 12V, 50W, a circulation flow rate in a fuel circulation flow passage is set to 700cc/min. When the liquid level is lowered, about 30cc of water a time is supplied to the fuel circulation passage from a tank 101 by the signal of a liquid level sensor 12. When fuel concentration is decreased to below 1mol/l, about 10cc of fuel a time is supplied to the fuel circulation passage by the signal of a methanol concentration sensor 13. Even if load current or operation temperature of the fuel cell is varied, the fuel cell is safely operated for a long time.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-107666

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月26日

H 01 M 8/04

F-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)⁺²

⑮ 発明の名称 液体燃料電池

⑯ 特 願 昭59-229277

⑰ 出 願 昭59(1984)10月31日

⑱ 発 明 者 津 久 井 勤 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 安 川 三 郎 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 清 水 利 男 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 土 井 良 太 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代 理 人 弁理士 本多 小平

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

液体燃料電池

2. 特許請求の範囲

1. 燃料供給のための燃料および水を含む混合燃料液の循環系を有する液体燃料電池において、水または水リッチな水-燃料混合液の入っている第1のタンクと、燃料または燃料リッチな水-燃料混合液の入っている第2のタンクと、前記循環系内の前記混合燃料液の液面レベルを検出する第1の検出器と、前記循環系内の混合燃料液の燃料濃度または燃料電池出力を検出する第2の検出器と、前記第1の検出器の出力にตอบสนองして前記第1のタンクの内容物の前記循環系内への流入を調節する弁手段と、前記第2の検出器の出力にตอบสนองして前記第2のタンクの内容物の前記循環系内への流入を調節する弁手段とを備えたことを特徴とする液体燃料電池。

2. 前記第1のタンクには燃料と水とのモル比が1以下の水-燃料混合液が入っており、第2の

タンクには水と燃料とのモル比が5以下の水-燃料混合液が入っている特許請求の範囲第1項に記載の液体燃料電池。

3. 液体燃料電池の酸化剤室から排出される水分を前記第1のタンク中に回収する手段を備えた特許請求の範囲第1項または第2項に記載の液体燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は液体を用いた燃料電池に係り、特に該電池の長時間安定な運転を可能とする燃料や水の供給に関する。

〔発明の背景〕

第2図は液体燃料電池の単位電池1の原理構成図である。同図に示すように、電極2は燃料極2-1と酸化剤極2-2からなり、この両電極間に電解質室3が構成されている。燃料極2-1に隣接して燃料6が送られる燃料室4、また酸化剤極2-2に隣接して酸化剤7が送られる酸化剤室5が構成されている。燃料6としてはメタノールや

や酸、ホルムアルデヒド、ヒドラジンのような液体が用いられる。酸化剤7としては酸素あるいは酸素を含むガス（一般には空気）が用いられる。また、燃料極2-1では、メタノールや酢酸、ホルムアルデヒド等が燃料の場合には炭酸ガスが、またヒドラジンが燃料の場合には窒素が排出系81の中に含まれる。一方、酸化剤極2-2では排出系82の中に電解質が酸性の場合生成水が含まれる。なお、電解質が塩基性の場合には燃料極2-1で水が生成する。

第2図のような単位電池1の構成において、電解質室3内の電解液として硫酸やカ性カリのような電解質の水溶液を用いる場合には液が電解質室3からもれて電極にもよく浸透するので良好な性能が得られ、一般に採用されている。この場合、電解液が燃料供給系側にもれ出すので、あらかじめ電解液と燃料との混合した液（アノライト）を供給する必要があるため、第3図のように、これを供給するための循環路（ポンプ9で循環される）とこの循環路に燃料を燃料タンク10からペルプ

このことを更に詳説する。液体を燃料とする燃料電池においては、燃料供給系に燃料と水の2成分は必ず含まれており、更にこの他に電解液があり、普通この3成分で使用されることが多い。これらの3成分の中で、消費されるのは燃料と水であり、通常は電解液は消費を考慮しなくてよい。

ところで、燃料の消費と水の消費の割合は相違する。

燃料の消費と水の消費の割合が同一にならない原因について述べると、第1に、燃料電池の起電反応において、燃料極と酸化剤極とでは電解質が酸性かアルカリ性かによっていずれの電極で起るかの違いがあるものの、必ず一方の電極で水の消費があり他方の電極で水の生成がある。すなわち、酸性電解質の場合は酸化剤極で水が生成し、燃料極で水が消費され、アルカリ性電解質の場合はその逆になる。この場合、原理的には、トータルの反応からみれば、燃料の種類に応じて1モルの燃料に対して1モルか2モルの水が生成することになる。けれども、実際上は水の消費と生成がそれ

11を通して供給する系とをそなえている。

また、上記の電解液の代りに高分子電解質などを電解質室3中の電解質として使用し、運転に最適な濃度に調節された燃料と水との混合燃料液を第3図と同様に循環する路と、この循環路に燃料タンク10から燃料を供給する系とを備えたものもある。

なお、第3図に示すように循環路の燃料室4を通過後には生成ガス811を分離して、残りの液812が再び循環される。

ところで、従来は上記の燃料供給方式において第3図に示す1つの燃料タンク10から、一定の混合割合で混合された燃料混液を循環路中に供給していた。しかるに、燃料を含む循環液6中の燃料と水の消費割合がいつも一定とは限らないことが明らかとなった。これは、負荷の大きさが変化した場合、負荷が一定でも運転時の燃料電池の温度が変化した場合、又は酸化剤として供給する空気の温度や湿度が変化した場合のいずれの場合にも言えることである。

それぞれ別の電極で起こることから、電解質室を介して水バランスを保つように水が移動することを考慮しても、水の飛散が大きいこと又は電解質室を介しての水バランスが十分に保たれるのが難しいことによって、一方の電極で水不足を生じ他方の電極で水過剰を生じる。

のみならず、電極間を移動しての水バランスがうまくいかないことによる水の過剰および不足が運転温度や負荷電流などに左右されやすいこと、更に、燃料極で電流に変換されない余剰の燃料が電解質室を通して酸化剤極に浸入し燃料の直接酸化が起きたり、電解質室内のイオンの移動にともなって水が移動する（例えば酸性電解質におけるヒドロニウムイオンとしての移動）などの現象がみられ、これらの量が負荷電流や燃料電池の運転温度により変化すること、更には酸化剤に伴って一緒に酸化剤極から蒸発して持ち出される水分の持ち出し量が酸化剤の供給量と温度や湿度によって違ってくること等がある。

以上のように、燃料と水の消費割合が相違する

ため、従来方式の如く一つのタンクから一定混合割合の燃料と水との混液を循環路中に供給するだけでは、燃料室を含む燃料循環系中の燃料と水の2成分の量の変化に対して1成分の量の変化のみにしか対処し得ないので、十分な燃料および水の供給制御ができず、短時間とはともかく、長時間に亘り燃料電池の安定な運転は不可能であった。

すなわち、燃料循環系内の燃料が濃くなりすぎて発熱が多くなり出力が低下したり、または燃料の供給が追いつかなくなると燃料が薄くなりすぎたりする状況が生じていた。

従来技術に関する文献：

特開昭57-182975号公報

特開昭58-28175号公報

〔発明の目的〕

本発明の目的は、液体燃料電池において、燃料と水の消費割合の相違にもかかわらず、長時間に亘って安定な運転を可能ならしめるよう燃料循環系の燃料と水との補給に関し改善を行うことにある。

率を大幅に低下させることになるためである。通常、燃料循環系内の燃料の濃度は0.3~2モル/l程度であって燃料循環系内の燃料の絶対量は少ない。

従って本発明においては、燃料供給のための循環路中の燃料濃度検出は燃料濃度センサを用いるか、又は燃料電池の出力電圧あるいは電流が燃料が少なくなると低下することからこれを検出することによって行い、これらの値が基準値以下になると燃料タンクのパルプを開く信号を出して燃料循環系に燃料を供給する。

また、水の供給について言うと、一般に燃料循環系内の水の割合は多いため、そこに一定量の水があるかないかで判断するのがよく、従って燃料電池内の燃料循環系の一部に液面レベルセンサを置き、液面が基準レベル以下に低下したことを検出したとき水供給用タンクのパルプを開く信号を発して燃料循環系に供給する。

本発明においては、燃料タンクと水タンクとの2種類のタンクを備えることになるが、燃料タンクには燃料のみを、水タンクには水のみを入れて

〔発明の概要〕

本発明は、燃料供給のための燃料および水を含む混合燃料液の循環系を有する液体燃料電池において、水または水リッチな水-燃料混合液の入っている第1のタンクと、燃料または燃料リッチな水-燃料混合液の入っている第2のタンクと、前記循環系内の前記混合燃料液の液面レベルを検出する第1の検出器と、前記循環系内の混合燃料液の燃料濃度または燃料電池出力を検出する第2の検出器と、前記第1の検出器の出力にตอบสนองして前記第1のタンクの内容物の前記循環系内への流入を調節する弁手段と、前記第2の検出器の出力にตอบสนองして前記第2のタンクの内容物の前記循環系内への流入を調節する弁手段とを備えたことを特徴とする。

以下、これを説明する。

燃料は燃料の循環系内においてあまり濃くすることはできない。何故なら、濃度が高いと余剰の燃料が燃料極から酸化剤極に電解質を浸透して移動し直接酸化により消費することとなり燃料利用

においてもよい。しかし、より好ましくは、必要な燃料と水の量を各々のタンクに分配してそれぞれのタンク中に燃料と水との混合液を入れておく方が燃料電池の運転にとって好都合である。

即ち、燃料タンクから燃料のみを燃料循環系に供給した場合、循環量に制約があるため一時期局部的に燃料濃度の高い部分ができて、その部分では燃料の利用率が下がるなど好ましくない状況が起り得るので、燃料に少し水も混合した混合燃料を燃料タンクに入れておくことで上記の問題点を解決できる。この混合燃料の水と燃料のモル比は5以下で且つ零（即ち燃料のみ）以上の範囲がよい。この範囲の選択の目安は、燃料電池の運転において平均的に消費する水と燃料の量からその割合に近い値をとることである。

また、水タンクから水のみを燃料循環系に供給した場合にも上記同様、循環量に制約があるため一時期局部的に今度は燃料濃度の低い部分ができて、その部分では燃料不足となり燃料電池の性能を下げるなど好ましくない状況が起り得るので、

水に少し燃料を混合した混合燃料を水タンクに入れておくことで上記の問題点を解決できる。この混合燃料の燃料と水のモル比は1以下で且つ零（即ち水のみ）以上の範囲がよい。この範囲の選択の目安は燃料電池の燃料循環系の燃料の濃度とほぼ同じ程度の濃度になるように燃料と水の割合をとることである。

〔発明の実施例〕

本発明の一実施例を第1図により説明する。これはメタノールを燃料とし硫酸を電解質とする燃料電池で、電極2（燃料極2-1、酸化剤極2-2）は多孔質のカーボン板を基体とし、これにカーボン粉体に白金系の物質を担持した触媒を添着したものである。燃料室4には燃料であるメタノールと希硫酸（これは水を当然含む）の混合液アノライトをポンプ9により循環させている。燃料極2-1では生成ガス8-1-1として炭酸ガスが発生する。酸化剤7として空気を酸化剤室5に供給し、排出ガス8-2の中には生成水が同時に含まれる。

当り約10%の燃料を供給するようにした。

なお、燃料電池運転時の燃料の濃度は常に1 mol/lである必要はなく、負荷電流の比較的大きい場合にはこれより高い濃度で運転可能であるし、負荷電流が比較的小さい場合には低い濃度で運転可能である。

燃料の濃度の設定には、電気化学反応を利用する場合、定電圧方式であれば電流値が濃度の関数となるので、設定電流値を変化させればよい。また、電池電圧のレベルでみる場合には、タンク内の燃料濃度の高い方の燃料の供給量を増やすか、濃度リッチにして供給する方法などを採用することができ。

以上述べたように燃料のみの入ったタンクと水のみの入ったタンクの2個のタンクを備えた燃料電池とすることによって、負荷電流の変動や運転温度、雰囲気等の変動に対しても安定な燃料電池の運転が可能となった。

他の実施例を第4図に示す。この実施例では第1図と同じ燃料電池において液面レベルセンサに

電極2の上端近傍の液面レベルしきい値に相当する液面レベルに液面センサ1-2を燃料循環系路の一部内に設け、これより液面が低下するとセンサが動いてバルブ1-1-1が開いて、水タンク10-1から必要量の水を燃料循環系路中に供給するようになっている。

更に、燃料循環系路中にメタノール濃度1 mol/lに設定した電気化学反応を利用したメタノール濃度センサ1-3をセットし、この濃度より低下すれば、この濃度センサよりの信号によってバルブ1-1-2を開いて燃料タンク10-2より燃料循環系路中に燃料を供給するようになっている。なお、バルブはポンプのようなものであってもよい。

第1図の構成を有する12V、50Wの出力を持つ燃料電池において、燃料循環路中の循環流量は700 cc/minにとり、液面が低下すると液面レベルセンサ1-2の信号によりタンク10-1より燃料循環路中に1回当り約30 ccの水を供給するようにした。また、メタノール濃度センサ1-3の1 mol/lより濃度低下の信号で燃料循環路中に1回

よって液面の低下がみられたとき不足量を供給する水タンク10-1中には、水のみで代りに水と燃料の混合した混合燃料を入れてある。燃料循環路中の燃料濃度が1 mol/lであることから、水タンク10-1内の混合燃料はメタノール濃度が1 mol/lになるように配合した。即ちメタノールと水のmol比を約0.02にとった。

また、燃料循環路中の燃料濃度を測定する代わりに、燃料の濃度が小さくなれば燃料電池の出力電圧が低下することを利用して、この出力電圧のレベルをチェックする検出器1-5を設け、出力電圧レベルの低下がみられるとき検出器1-5からの信号により燃料タンク10-2のバルブ1-1-2が開いて燃料を燃料循環系に供給する。この場合、燃料タンク10-2中には燃料のみの代りに燃料と水との混液を入れてあり、これにより燃料循環路の局部的、過渡的な燃料濃度の上昇を抑えようとするものである。燃料タンク10-2中の水とメタノールの混合割合はモル比で2にとった。

この場合の両タンクの水と燃料の総容積は第1

図で説明した実施例の場合と同じである。

この実施例では両タンク101、102とも混合燃料を入れているので、燃料循環系中の局部的、過渡的な燃料濃度のアンバランスを大幅に改善されるので、ポンプ9による燃料循環系の流量が少なくてすみ、200cc/minに低減しても良好な燃料電池の性能を示した。

更に他の実施例を第5図に示す。前記第4図と違うところは、燃料循環路に燃料リッチの混合燃料をタンク102から供給するための信号を燃料電池の負荷電流の低下に応じて取出すように、抵抗18を跨いで検出器16を接続し、この検出器16からの信号によりバルブ112の開閉を行なわせるようにしていること、および酸化剤室5からの排出ガス82中の水分の全部あるいは一部を回収器17により回収し、水リッチのタンク101に戻す系を備えていることである。この場合には水回収装置を備えているのでタンク101の容量を小さくすることができる。

以上の実施例はメタノールを燃料とし、酸性電

解質を用いる燃料電池について述べたが、[発明の概要]で述べたように、タンク2個を備え、それぞれ中の混合燃料の割合を選べば、メタノールを燃料としたアルカリ性型燃料電池や、他のヒドラジン、ホルムアルデヒド等を燃料とする燃料電池に本発明は容易に適用できるものである。

〔発明の効果〕

本発明によれば、燃料電池の負荷電流の変化や運転温度の変化、更には雰囲気温度や湿度が変化した場合でも、燃料と水の消費割合の相違にかかわらず、性能よく安定な燃料電池の運転が長時間にわたって可能となる。

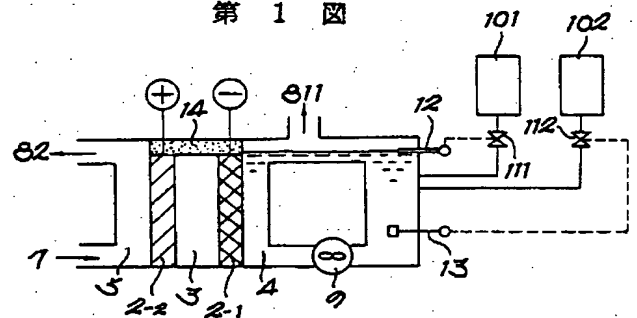
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の概要図、第2図は燃料電池の原理図、第3図は燃料循環系をもつ従来例の燃料電池の原理図、第4図、第5図は本発明の他の実施例を示す概要図を示す。

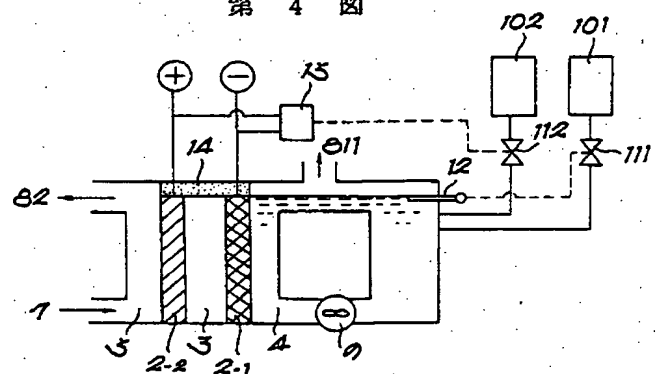
- | | |
|---------|----------|
| 2-1…燃料極 | 2-2…酸化剤極 |
| 3…電解質室 | 4…燃料室 |
| 5…酸化剤室 | 9…循環用ポンプ |

- | | |
|------------------------|------------|
| 12…液面レベルセンサ | 13…燃料濃度センサ |
| 15…電圧検出器 | 16…電流検出器 |
| 17…水回収器 | |
| 101…水あるいは水リッチ混合燃料タンク | |
| 102…燃料あるいは燃料リッチ混合燃料タンク | |

第1図



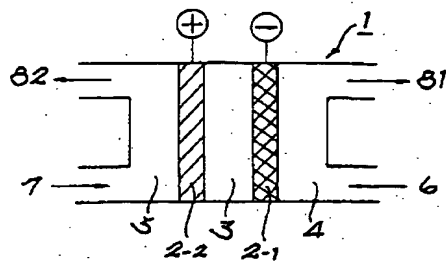
第4図



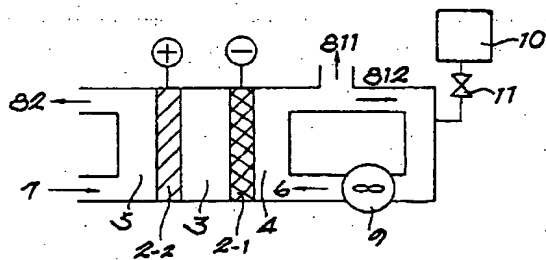
代理人 本多小平



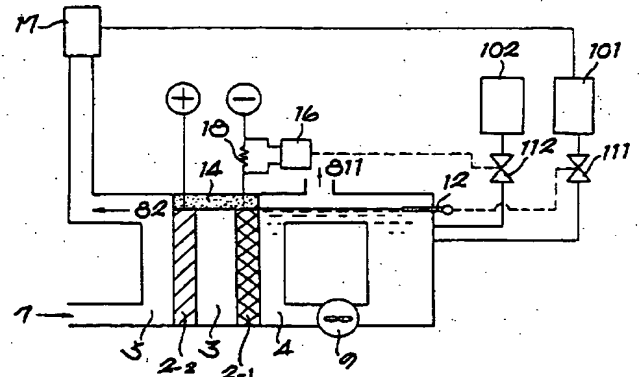
第 2 図



第 3 図



第 5 図



第 1 頁の続き

⑦発明者	山口	元男	日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
⑧発明者	岩浅	修蔵	日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和59年特許願第229277号(特開昭61-107666号, 昭和61年5月26日発行 公開特許公報 61-1077号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 7(1)

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
H01M 8/04		F-7623-5H

補 正 書

本願明細書中下記事項を補正致します。

記

1. 特許請求の範囲を別紙の如く訂正する。
2. 第8頁12行目に
「弁手段と、」とあるを
「手段および」と訂正する。
3. 第8頁14行目に
「弁手段と」とあるを
「手段のいずれか一方または双方と」と訂正する。
4. 第15頁4行目に
「アンバランスな大幅」とあるを
「アンバランスは大幅」と訂正する。

代理人 本 多 小 平

61-107666

手 続 補 正 書

昭和63年2月22日

特許庁長官 小川邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第229277号

2. 発明の名称

液体燃料電池

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

住 所 (住所)

氏 名(名称) 株式会社日立製作所

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号丸の内八重洲ビル330

氏 名 (印) 本 多 小 平

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補 正 の 対 象

特許法第17条の2第1項

特許法第17条の2第2項

8. 補 正 の 内 容

別紙のとおり
方式
審査

二

特許
63.2.22

特許請求の範囲

- 1 燃料供給のための燃料および水を含む混合燃料液の循環系を有する液体燃料電池において、水または水リッチな水-燃料混合液の入っている第1のタンクと、燃料または燃料リッチな水-燃料混合液の入っている第2のタンクと、前記循環系内の前記混合燃料液の液面レベルを検出する第1の検出器と、前記循環系内の混合燃料液の燃料濃度または燃料電池出力を検出する第2の検出器と、前記第1の検出器の出力にตอบสนองして前記第1のタンクの内容物の前記循環系内への流入を調節する手段および前記第2の検出器の出力にตอบสนองして前記第2のタンクの内容物の前記循環系内への流入を調節する手段のいずれか一方または双方とを備えたことを特徴とする液体燃料電池。
- 2 前記第1のタンクには燃料と水とのモル比が1以下の水-燃料混合液が入っており、第2のタンクには水と燃料とのモル比が5以下の水-燃料混合液が入っている特許請求の範囲第1項

61-107656

に記載の液体燃料電池。

- 3 液体燃料電池の酸化剤室から排出される水分を前記第1のタンク中に回収する手段を備えた特許請求の範囲第1項または第2項に記載の液体燃料電池。